

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59025814  
PUBLICATION DATE : 09-02-84

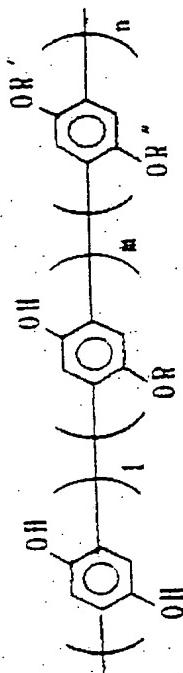
APPLICATION DATE : 04-08-82  
APPLICATION NUMBER : 57136091

APPLICANT : KAWAMURA INST OF CHEM RES;

INVENTOR : KITAMURA TAKU;

INT.CL. : C08G 61/10

TITLE : PREPARATION OF  
POLY(DIALKOXYPHENYLENE)



ABSTRACT : PURPOSE: To prepare poly(dialkoxydiphenylene) absolutely free from phenolic hydroxyl group and having excellent heat resistance, by reacting a specific polymer compound with an alkylation agent in an inert solvent in the presence of a basic catalyst.

CONSTITUTION: The objective poly(dialkoxyphenylene) is prepared by reacting the polymer compound of formula (R, R' and R" are H or 1-8C alkyl; i, m and n are 0 or integer provided that i and m or m and n are not 0 at the same time) with an alkylation agent (e.g. alkyl bromide) in an inert solvent (e.g. acetone) in the presence of a basic catalyst (e.g. sodium carbonate), if necessary using a phase-transfer catalyst (e.g. tetraethyl ammonium bromide).

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

AQ4

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59—25814

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 61/10

識別記号

府内整理番号  
6911—4 J

⑯ 公開 昭和59年(1984)2月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ ポリ(ジアルコキシフェニレン)の製造法

⑦ 出願人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

② 特願 昭57—136091

⑦ 出願人 財団法人川村理化学研究所  
浦和市上木崎二丁目7番8号

② 出願 昭57(1982)8月4日

⑦ 発明者 北村卓

東京都豊島区南大塚2—4—7

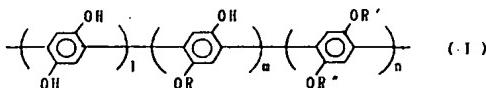
明細書

1. 発明の名称

ポリ(ジアルコキシフェニレン)の製造法

2. 特許請求の範囲

一般式



(式中、R、R'およびR''はそれぞれ水素原子、又は炭素数1乃至8の直鎖状、分枝状および環状のアルキル基を示すものとし、R、R'およびR''は同一でも或いは異なるてもよい。l、m及びnはいずれも0又は1以上の整数を表すが、lとmが同時に0であること及びmとnが同時に0であることはない。)

で表される高分子化合物を不活性溶媒中塩基触媒の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とするポリ(ジアルコキシフェニレン)の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリマーの主鎖中に存在するフェノール性水酸基をアルキル化することによるポリ(ジアルコキシフェニレン)の製造方法に関する。

本発明者は、さきにジアルコキシベンゼン (RO--OR')

RとR'は異なっていてもよい)の組合によりフェノール性水酸基のないポリ(ジアルコキシフェニレン)を得る方法を見出し、耐熱性にすぐれ、しかも加工性の良いポリマーを得ることに成功したが、この方法を工業的に実施しようとする際には、製造条件によりアルコキシ基が加水分解を受ける場合がある。

ところで、ポリ(ジアルコキシフェニレン)中にフェノール性の水酸基を含有する樹脂は、アルコキシ基のみからなるものに比べ耐熱性が劣り、また酸化に対する安定性も劣ることが欠点である。そこで本発明者はこのフェノール性水酸基をアルキル化する方法を研究し、本発明を完成するに至った。このアルキル化方法を適用することにより、従来知られていたジアルコキシベンゼンの組合方法によって得られる加水分解度の高いポリマーを完全にアルキル化してフェノール性水酸基の全くないポリ(ジアルコキシフェニレン)を得ることが可能となる。

本発明のアルキル化は、対象ポリマーを不活性溶媒中に分散又は溶解させて行われる。本発明において使用される不活性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、デトラメチル尿素などのアミド系の

溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの環化水素系溶媒、メタノール、エタノール、アロバノール、イソプロバノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、炭酸プロピレン、炭酸エチレンなどのカーボネート系溶媒、あるいはアセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒など種々の有機溶媒が使用されるが、これらのうちポリマーおよびアルキル化剤、塩基等との親和力の強いものが望ましく、好みの溶媒としてはアセトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアルデヒドなどが用いられる。不活性溶媒の使用量は、原料ポリマーが容易に分散又は溶解しうる程度であれば特に制限はない。

本発明において使用される塩基触媒は、一般にフェノールやハイドロキノン類の水酸基のアルキル化に使用されている塩基、即ち、アルカリ-金属の水酸化物、炭酸塩、アルコキシドなどが使用され、特に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシドあるいはナトリウムエトキシド等が好み。塩

- 3 -

あるいは同様の沃化物、塩化物並びに奥化ベンジルトリメチルアンモニウムの如き第四級アンモニウム塩及びジベンゾー-18-クラウン-6、18-クラウン-6、ベンゾー-15-クラウン-5の如きクラウンエーテル類、沃化カリウム、沃化ナトリウムなどを用いることも有効である。これらの相間移動触媒は、塩基に対して0.001モル以上が使用される。

本発明のアルキル化反応は上記の如き塩基触媒、アルキル化剤、あるいはこれらと相間移動触媒の併用によって150℃前後あるいは、アセトン、メタノール等の低沸点溶媒を使用する場合はその溶媒の沸点で0.5から2時間でほぼ定量的に達成することができる。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1

フェノール性水酸基を含むポリ(ジメトキシフェニレン)(赤外線吸収(1R)スペクトルを図-1に示す)1.36gと炭酸カリウム4.14g、ヨウ化メチル4.3gをアセトン50mL中に溶解、懸濁し、はげしく攪拌しながら還流下に6時間反応させる。反応液を水250mL中に加え、不溶物を通過、採取し多量の水で繰り返し洗浄する。残った淡褐色粉末を100℃で8時間乾燥し、ポリ(ジメトキシフェニレン)1.50gを得た。このもののIRスペクト

- 5 -

触媒の使用量は、ポリマー中に含まれる水酸基の割合に応じて増減することができるが、多くの場合正確に水酸基の量を見積ることが難しいため、ポリマーの1重量部に対して炭酸ナトリウムならば0.01～1重量部が使用される。多くの場合、この使用量は脱酸剤として過剰量となるが、そのことは反応に対しなら無い影響をおよぼすものではない。

アルキル化剤についても、一般にフェノール性水酸基のアルキル化剤として知られているものがいずれも使用される。ハロゲン化アルキル、特に奥化アルキル、ヨウ化アルキル、ジアルキル硫酸及びバラトルエンスルホン酸アルキル等が適宜に使用される。このアルキル化剤の使用量は塩基触媒と同様に、含有されるフェノール性水酸基の量によって増減されるが、これも多くの場合、フェノール性水酸基の量を正確に決定することが難しく、およそ見積った水酸基1モルに対し1～5モルを用いれば充分であるが、塩基触媒の量も一つの目安となり、塩基触媒とアルキル化剤を等モル使用することも一方法である。

本発明方法においては、原料ポリマーおよび塩基触媒が、多くの場合溶媒に不溶であるため、溶媒に分散させて反応を行うので、その際には、相間移動触媒、例えば、奥化テトラエチルアンモニウム、奥化テトラブチルアンモニウム

- 4 -

ルを図-2に示す。フェノール性水酸基の存在は認められない。

また、窒素ガスを80mL/minの割合で流しながら10℃/minの割合で加熱する熱重量分析を行った結果を図-3に示す。——はメチル化前、---はメチル化後の結果を示す。メチル化により著しく耐熱性が向上したことが認められる。

#### 実施例2

実施例1と同じフェノール性水酸基を含むポリ(ジメトキシフェニレン)を用いて、実施例1のヨウ化メチルのかわりにp-トルエンスルホン酸メチル2.5gを用いる他は、同様に反応をおこなう。充分な量の水で洗浄後、アセトン100mLで洗浄してp-トルエンスルホン酸メチルを除去し、乾燥することにより、ポリ(ジメトキシフェニレン)1.51gを得る。このもののIRスペクトルは実施例1における図-2のものに一致した。

#### 実施例3

実施例1で用いたのと同じポリ(ジメトキシフェニレン)1.36gと、炭酸カリウム1.38g、ヨウ化メチル3.0g及びジベンゾー-18-クラウン-6 0.23gをアセトン70mLに加え、激しく攪拌しながら還流下、2時間反応させる。実施例1と同様の処理を行って1.50gの淡褐色ポリ

- 6 -

マー粉末を得る。IRスペクトルは実施例1の図-2のものに一致した。

## 実施例4

実施例1で用いたのと同じポリ(ジメトキシフェニレン)1.36gと炭酸カリウム1.38g、バラトルエンスルホン酸n-ブチル1.50gをメチルイソブチルケトン100mℓ中に懸滴し、激しく攪拌しながら還流下に2時間反応させる。反応終了後実施例1と同様の処理を行って1.72gの淡褐色のポリマー粉末を得る。このもののIRスペクトルを図-4に示す。フェノール性水酸基の存在に基づく吸収は認められない。空素気流中での熱重量分析結果は図-3に示されている。

## 4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明のメチル化を適用する前のポリ(ジメトキシフェニレン)の赤外線吸収スペクトル、図-2は実施例1により本発明のアルキル化反応の一つのメチル化反応の方法を適用して得たポリ(ジメトキシフェニレン)の赤外線吸収スペクトルである。

図-3はアルキル化を適用する前のポリ(ジメトキシフェニレン)、実施例1によりメチル化適用後のポリ(ジメトキシフェニレン)及び実施例4によりブチル化適用後のポリ(ジアルコキシフェニレン)の熱重量分析結果を示す。

図-4は実施例4によりブチル化を適用して得たポリ(ジアルコキシフェニレン)の赤外線吸収スペクトルである。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

図 - 1

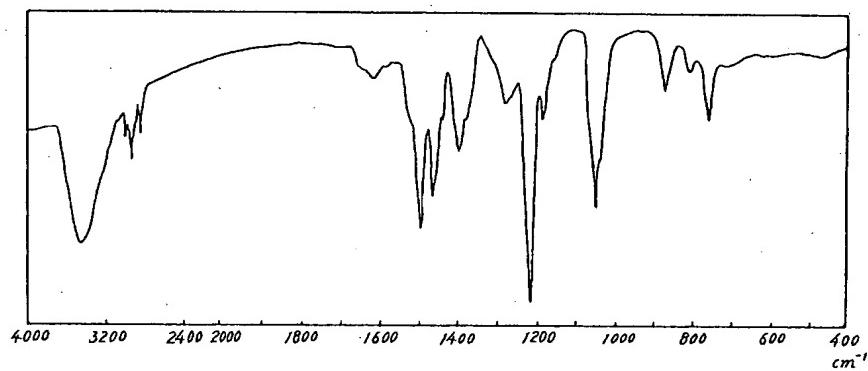
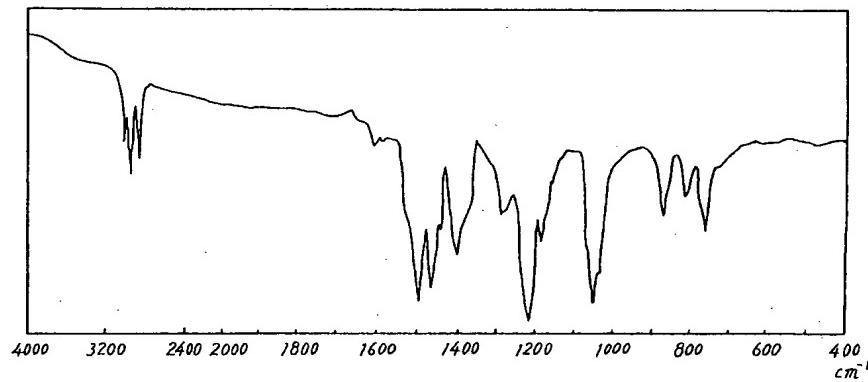


図 - 2



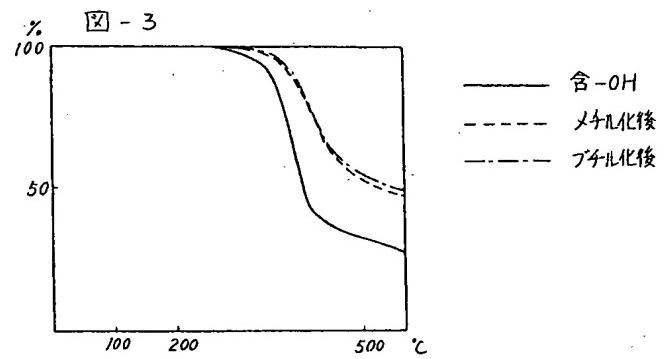


図-4

